10

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. EDME BOURGOIN

Professeur agrégé à l'École Supérieure de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris.



PARIS

IMPRIMERIE DE E. MARTINET

2, RUE MIGNON, 2

1875

TITRES

Interne en pharmacie des hôpitaux de Paris (1858. — Concours).
Pharmacien en chef de l'hôpital du Midi (concours de 1862).
Id. des Enfants-Malades (depuis 1867).
Licencié ès sciences physiques (1862, Paris).
Docteur en médecine (1863, Paris).
Docteur ès sciences physiques (1868, Paris).
Pharmacien de 1[re] classe (1867).
Lauréat des hôpitaux (1860).
Lauréat de la Société de pharmacie de Paris (1868).
Agrégé à l'École de pharmacie (concours de 1869).
Membre de la Société de pharmacie de Paris.
Membre du Conseil de la Société chimique de Paris.
Membre de la Société pharmaceutique de l'Indre.
Membre de la Société royale de pharmacie de Bruxelles.
Chargé du cours de pharmacie galénique à l'École Supérieure de pharmacie de Paris.
Présenté en seconde ligne, à la même école, comme professeur de pharmacie chimique (1872).
Agrégé à la Faculté de médecine de Paris (Concours de 1875).

Professeur à l'École de Pharmacie.

PUBLICATIONS ET THÈSES

I. — De la pulvérisation des liquides médicamenteux
(Thèse inaugurale pour le doctorat en médecine).

II. — De l'isomérie
(Thèse pour l'agrégation en médecine, section de chimie).

III. — Théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels organiques
(Thèse pour le doctorat ès sciences physiques).

IV. — Nouvelles recherches électrolytiques
(Thèse pour obtenir le diplôme de pharmacien de 1re classe).

V. — Des alcalis organiques
(Thèse pour l'agrégation à l'École de pharmacie).

VI. — Sur l'alimentation des enfants dans une ville assiégée.

VII. — Le blé, sa valeur alimentaire en temps de siége et de disette (1).

VIII. — Études chimiques sur le cerveau de l'homme.

IX. — Principes de la classification des substances organiques
(Thèse pour l'agrégation en médecine, section de sciences physiques).

(1) Leçons faites à l'École de pharmacie pendant le siége (1871).

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. EDME BOURGOIN

Mes recherches scientifiques appartiennent surtout au domaine de la chimie organique.

On peut les classer de la manière suivante :

I. Recherches électrolytiques;
II. Recherches dans la série succinique;
III. Études chimiques sur le cerveau de l'homme;
IV. Divers mémoires de chimie organique.

I

RECHERCHES ÉLECTROLYTIQUES

Ces recherches, qui m'ont occupé pendant plusieurs années, forment un ensemble dont toutes les parties son étroitement unies entre elles.

Elles comprennent principalement :

Une théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels organiques ;

Une étude sur l'inégalité des pertes d'acide et de sel dans le voisinage des pôles ;

Les preuves expérimentales que l'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique ;

Une méthode générale pour déterminer la nature des groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant ;

Plusieurs électrolyses nouvelles, ainsi que celles de quelques sels mélangés ;

L'électrolyse directe des acides organiques ;

Un essai sur l'électrolyse des alcalis organiques.

Avant mes recherches on ne connaissait, en chimie organique, qu'un petit nombre de faits électrolytiques, sans lien entre eux, mal interprétés.

En me plaçant dans des conditions variées d'expérimentation, j'ai découvert la loi fondamentale qui régit tous ces phénomènes, loi que l'on peut formuler ainsi qu'il suit : Dans l'électrolyse d'un acide ou d'un sel organique, le courant fait apparaître au pôle négatif l'élément basique, hydrogène ou métal, tandis que le reste de la molécule est mis en liberté au pôle positif.

En dehors de cette action fondamentale tous les autres phénomènes

sont accessoires, c'est-à-dire étrangers à l'action du courant. Ils n'apparaissent plus dès lors que comme des réactions secondaires qui viennent se ranger dans les trois catégories suivantes : 1° hydratation ; 2° réduction ; 3° oxydation.

Dans une solution neutre, par exemple, les éléments de l'acide anhydre reproduisent par hydratation l'acide libre au pôle positif.

La solution est-elle concentrée et modérément alcaline, on observe alors au même pôle une oxydation normale qui constitue ce que j'ai proposé d'appeler la *réaction caractéristique de l'acide organique*. C'est à ce genre de réactions qu'il faut rapporter les quelques faits observés primitivement en chimie organique.

Enfin, en présence d'un grand excès d'alcali, la molécule organique est plus ou moins profondément détruite ; d'où résultent des carbures d'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau, etc.

L'hydrogène, à son tour, donne souvent lieu, dans le compartiment négatif, à des phénomènes de réduction, comme dans l'électrolyse de l'acide azotique. Parfois même il s'ajoute simplement à la molécule organique, lorsque celle-ci est incomplète.

A ces faits se rattachent d'autres phénomènes qui ont été découverts en chimie minérale, par Daniell et Miller, étudiés depuis par Pouillet, De la Rive, Hittorf, d'Almeida : je veux parler de l'inégalité des pertes de sel dans le voisinage des pôles.

J'ai démontré qu'en chimie organique, contrairement à ce que l'on observe en chimie minérale, c'est le pôle positif qui éprouve, en général, la perte la plus considérable. J'attribue cette différence à l'hétérogénéité qui se manifeste dans les dissolutions par suite de l'action du courant conformément à la théorie de M. d'Almeida pour les sels minéraux.

Ces nouvelles études m'ont fait découvrir un fait inattendu : c'est que l'eau dans les électrolyses, contrairement aux idées reçues, n'est pas décomposée par le courant électrique.

Électrolyse-t-on de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, l'acide

se concentre régulièrement au pôle positif, et ce qui subit l'action du courant est le groupement $SO^3 3HO$, ou si l'on veut $S^2H^2O^8 2H^2O^2$ (1). Ce n'est pas ici une molécule d'acide sulfurique et deux molécules d'eau qui s'électrolysent simultanément, car ce rapport s'observe quelles que soient les proportions relatives d'eau et d'acide mises en présence. D'ailleurs la même règle s'applique à l'acide azotique ($AzO^3 2H^2O^2$), à l'acide oxalique ($C^4H^2O^8 H^2O^2$), etc.

Lorsque l'acide ne s'électrolyse pas, la décomposition est nulle : tel est le cas de l'eau acidulée avec l'acide borique.

Conclusion générale : l'eau n'est pas un électrolyte.

Si cette proposition qui a été, à l'origine, l'objet de quelques doutes, est maintenant adoptée par les physiciens et les chimistes, cela tient sans doute à ce qu'elle repose sur des faits expérimentaux, sur des mesures précises, et non sur des idées spéculatives. Je ferai observer en outre qu'elle s'accorde avec les déductions que l'on peut tirer des belles et persévérantes recherches thermo-chimiques de M. Favre.

De la non-décomposition de l'eau par la pile, j'ai déduit une méthode générale pour déterminer la nature des groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant.

Cette méthode peut être mise en pratique à l'aide d'un appareil spécial que j'ai imaginé. Elle permet d'aborder, sous une face nouvelle, le problème si difficile qui consiste à déterminer la nature des corps en dissolution dans l'eau, problème sur lequel l'attention des chimistes vient d'être appelée de nouveau à la suite des belles recherches de M. Berthelot.

Il résulte de l'exposé rapide qui précède, que j'ai moins cherché à faire des électrolyses particulières qu'à déterminer la loi ou les lois du courant électrique sur les composés organiques.

J'ai cependant décrit plusieurs électrolyses nouvelles. Exemples : formiates, oxalates, malates, tartrates, camphorates, phtalates, etc.

D'autre part j'ai démontré que les acides organiques libres s'électro-

(1) $H = 1$; $C = 6$; $O = 8$; $S = 16$.

lysent directement à la manière des sels. Cette proposition est en parfait accord avec les idées émises autrefois par Davy et par Dulong, si bien développées ensuite par Gerhardt : les acides et les sels ont la même constitution, les premiers étant des sels d'hydrogène, les seconds des sels de métal.

J'ai fait voir enfin que l'acide, lorsqu'il est stable, se concentre régulièrement au pôle positif, à la manière de l'acide sulfurique.

J'ai trouvé cependant à cette règle une curieuse exception dans l'électrolyse de l'acide oxalique. Une étude approfondie du phénomène m'a permis de me rendre compte de cette anomalie qui n'est qu'apparente : elle trouve son explication dans une oxydation très-régulière qui se produit dans le compartiment positif.

Qu'il me soit permis, en terminant cette exposition, de remercier ici mon maître, M. Berthelot, dont les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut pendant le cours de ces longues recherches.

II

RECHERCHES DANS LA SÉRIE SUCCINIQUE

La théorie fait prévoir qu'un corps répondant à la formule d'un acide oxymaléique doit donner à l'électrolyse, par oxydation normale, le premier homologue de l'oxyde de carbone, le méthyloxyde de-carbone ou méthylcarbonyle, d'après la nomenclature de M. Berthelot.

Découvrir cet acide et l'électrolyser, tel a été primitivement le but de mes recherches dans la série succinique. Mais, par suite de circonstances particulières, ce cadre s'est singulièrement élargi. Voici l'énumération de ces nouvelles recherches :

Détermination de la courbe de solubilité de l'acide succinique dans l'eau ;

Transformation directe de l'acide succinique en acide maléique ;

Préparation et propriétés de deux acides organiques nouveaux, les acides oxymaléique et dioxymaléique ;

Découverte d'un acide bromé de l'acide succinique, l'acide tribromosuccinique ;

Relation qui existe entre l'acide tribromosuccinique et l'acide bibromomaléique ;

Découverte d'un carbure d'hydrogène bromé, solide et cristallisable, l'hydrure d'éthylène tétrabromé, isomérique avec le perbromure d'acétylène et le bibromure d'éthylène bibromé.

Toutes ces études présentent entre elles une étroite connexion.

C'est ainsi que j'ai été amené à déterminer la solubilité de l'acide succinique dans l'eau pour la comparer aux solubilités des acides succiniques

bromés. Cette détermination était nécessaire, car la plupart des auteurs classiques avancent que l'acide succinique se dissout dans 5 parties d'eau à la température ordinaire, tandis que Lavoisier et Berzelius enseignent que 24 à 25 parties d'eau sont nécessaires.

M. Dessaignes a démontré le premier que, dans certaines fermentations, l'acide maléique se transforme en acide succinique. J'ai opéré la transformation inverse en soumettant le succinate d'argent à l'action de la chaleur.

D'un autre côté les belles recherches de MM. Schmitt et Dessaignes, Kékulé, Perkin et Duppa ont mis en lumière les relations étroites qui existent entre les acides succinique, malique et tartrique. L'acide monobromosuccinique, par exemple, fournit l'un des acides maliques, tandis que l'acide bibromosuccinique donne à son tour de l'acide tartrique. Réciproquement on peut revenir par réduction de l'acide tartrique aux acides malique et succinique.

On pouvait donc se demander s'il n'existe pas des acides organiques présentant avec les acides malique et tartrique les mêmes relations que celles que l'on observe entre l'acide succinique et l'acide maléique Ces acides existent en effet, et je les ai désignés sous les noms d'acides oxymaléique et dioxymaléique. Ce sont des acides incomplets, susceptibles de fixer directement l'hydrogène et le brome, à la manière de l'acide maléique. Or on sait qu'il n'y a qu'un petit nombre de composés organiques qui jouissent de cette propriété : à ce titre, ces deux corps nouveaux présentent donc un certain intérêt. De plus, ils complètent une série remarquable, comme l'indique le tableau suivant :

Acide succinique. $C^8H^6O^8$	Acide malique. $C^8H^6O^{10}$	Acide tartrique. $C^8H^6O^{12}$
Acide maléique. $C^8H^4O^8$	Acide oxymaléique. $C^8H^4O^{10}$	Acide dioxymaléique. $C^8H^4O^{12}$

Si j'ai cherché avec persévérance l'acide oxymaléique à l'aide d'expériences pénibles et parfois dangereuses, c'est qu'un tel acide doit donner des résultats intéressants à l'électrolyse.

En effet, M. Kékulé a fait voir le premier que l'acide succinique donne à l'électrolyse de l'éthylène. J'ai précisé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir ce résultat; j'ai démontré, d'un autre côté, que l'acide malique donne, dans des circonstances analogues, de l'aldéhyde, tandis que l'acide tartrique fournit de l'acide acétique :

Acide succinique. $C^8H^6O^8$	Acide malique. $C^8H^6O^{10}$	Acide tartrique. $C^8H^6O^{12}$
Éthylène. C^4H^4	Aldéhyde. $C^4H^4O^2$	Acide acétique. $C^4H^4O^4$

D'autre part l'acide maléique fournissant de l'acétylène, les acides oxymaléique et dioxymaléique doivent donner respectivement les deux composés suivants : $C^4H^2O^2$ et $C^4H^2O^4$, car, d'après les lois électrolytiques que j'ai établies, une solution concentrée et alcaline d'oxymaléate doit se décomposer ainsi qu'il suit :

1° Action fondamentale du courant :

$$C^8H^2K^2O^{10} = \underbrace{K^2}_{\text{Pôle N.}} + \underbrace{(C^8H^2O^8 + O^2)}_{\text{Pôle P.}}$$

2° Au pôle positif :

$$(C^8H^2O^8 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^2O^2$$

Le composé $C^4H^2O^2$ étant sans doute le premier homologue de l'oxyde de carbone :

$$C^4H^2O^2 = (C^2O^2 + C^2H^2).$$

L'électrolyse ne m'a donné au pôle positif qu'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Je n'ai fait qu'un seul essai dans cette direction; je me propose de revenir sur cette expérience.

La théorie fait prévoir l'existence de quatre acides succiniques bromés. Les deux premiers termes ont été obtenus par M. Kékulé. J'ai découvert

le troisième, l'acide tribromosuccinique, en traitant l'acide bibromosuccinique par le brome en présence de l'eau. Ce corps est difficile à obtenir et ne prend naissance que dans des conditions spéciales.

En augmentant la proportion de brome, c'est-à-dire en traitant une molécule d'acide bibromosuccinique par 4 molécules de brome, on devrait former l'acide tétrabromosuccinique ; mais, chose remarquable, ce corps ne prend pas naissance, et l'on obtient seulement les produits de son dédoublement :

$$C^8H^2Br^4O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

Une étude attentive de cette réaction rend compte de cette apparente anomalie : il se forme d'abord de l'acide tribromosuccinique, lequel perd de l'acide bromhydrique pour se transformer en acide bibromomaléique,

$$C^8H^3Br^3O^8 - HBr = C^8H^2Br^2O^8.$$

L'acide bibromomaléique, à son tour, en présence du brome encore libre, fixe cet élément en perdant deux molécules d'acide carbonique ;

$$C^8H^2Br^2O^8 + Br^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

Il en résulte un carbure bromé, solide et cristallisable, isomérique avec le perbromure d'acétylène et le bibromure d'éthylène bibromé, corps liquides à la température ordinaire. Je l'ai décrit sous le nom d'hydrure d'éthylène tétrabromé.

III

ÉTUDES CHIMIQUES SUR LE CERVEAU DE L'HOMME.

Ces études contiennent :

1° Une méthode générale d'analyse du cerveau ;

2° Un procédé pour obtenir la cérébrine exempte de phosphore.

Dans le courant de mes expériences, j'ai eu entre les mains un corps azoté, de la nature des alcalis organiques, et dont la solution concentrée se prenait en bouillie cristalline par l'acide azotique. Un examen, fait en commun avec M. Berthelot, nous démontra que ce composé n'était pas de l'urée.

J'en étais là de mes recherches, lorsque parut en Allemagne le travail de M. Liebreich sur le protagon et sur la névrine. C'est ce dernier corps dont la constitution a été fixée par la belle synthèse de M. Wurtz, que j'avais obtenu dès l'année 1865.

Si je rappelle ces faits, c'est moins pour réclamer la priorité de cette découverte que pour indiquer les raisons pour lesquelles je n'ai pas publié un second mémoire sur le cerveau, comme je l'avais annoncé.

Me fondant sur la facile purification de la cérébrine, j'ai émis, l'un des premiers, l'opinion que le protagon était un mélange, et non un composé défini, opinion qui est maintenant généralement admise.

IV

MÉMOIRES DIVERS

On trouvera plus loin leur énumération.

Je signalerai seulement ici ceux qui ont été faits en collaboration :

1° Les recherches chimiques et physiologiques, faites en commun avec M. le docteur Bouchut, sur les principes purgatifs du séné de la Palte.

Dans un autre travail, j'ai prouvé que la cathartine de Lassaigne et Feneulle était un mélange de plusieurs substances, ce qui est conforme à l'action physiologique de cette préparation.

Enfin j'ai signalé dans le séné une matière colorante nouvelle, la chrysophanino, dont je me propose de compléter ultérieurement l'étude.

Depuis cette publication j'ai reconnu que la chrysophanine est très-oxygénée et que, dans la plante, elle est naturellement combinée à la chaux.

2° La découverte d'un alcaloïde dans le Boldo, plante de la famille des Monimiacées (en commun avec M. Verne).

MÉMOIRES (1)

1866

1. — Recherches chimiques sur le cerveau (*Journal de pharm.*, t. III, p. 420).

2. — Sur la série aromatique (*Revue des cours scientifiques*, 1866).

1867

3. — Sur les radicaux organiques (*Soc. chim.*, t. VIII, p. 75).

4. — Théorie de l'électrolyse des acides organiques (*Compt. rend.*, t. LXV, p. 892).

5. — Électrolyse de l'acide acétique (*Compt. rend.*, t. LXV, p. 998).

6. — Électrolyse de l'acide tartrique (*Compt. rend.*, t. LXV, p. 1144).

1868

7. — De l'électrolyse des acides organiques (*Ann. phys. et chim.*, t. XIV, p. 157).

8. — Électrolyse de l'acide malique (*Ann. phys. et chim.*, t. XIV, p. 430).

9. — Du rôle de l'eau dans l'électrolyse (*Ann. phys. et chim.*, t. XV, p. 47).

10. — Électrolyse de l'acide formique (*Soc. chim.*, t. IX, p. 38).

11. — Électrolyse de l'acide succinique (*Soc. chim.*, t. IX, p. 301).

(1) Journal de pharmacie et de chimie (*Journal de pharm.*)
Bulletin de la Société chimique (*Soc. chim.*).
Comptes rendus des Séances de l'Académie des sciences (*Compt. rend.*).
Annales de physique et de chimie (*Ann. phys. et chim.*).

12. — Électrolyse de l'acide benzoïque (*Soc. chim.*, t. IX, p. 431).

13. — Électrolyse de l'acide oxalique (*Soc. chim.*, t. X, p. 3).

14. — Sur l'identité du diméthyle avec l'hydrure d'éthylène (*Soc. chim.*, t. X, p. 108).

15. — Note au sujet de l'électrolyse de l'acide benzoïque (*Soc. chim.*, t. X, p. 209).

16. — Nouvelles recherches électrolytiques (*Journal de pharm.*, t. VIII, p. 81).

Id. — Suite des nouvelles recherches électrolytiques (*Journal de pharm.*, t. VIII, p. 161).

1869

17. — Action du courant sur le sulfate neutre d'ammoni aque (*Soc. chim.*, t. XI, page 39).

18. — Détermination des groupements moléculaires par électrolyse (*Soc. chim.*, t. XII, p. 433).

19. — Recherches sur l'électrolyse des alcalis organiques (*Soc. chim.*, t. XII, p. 439).

1870

20. — Mémoire sur la cause de l'inégalité des pertes d'acide et de sel dans le voisinage des pôles (*Ann. phys. et chim.*, t. XXI, p. 264).

21. — Nature de l'acide oxalique en solution dans l'eau (*Journal de pharm.*, t. XII, p. 8).

22. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide azotique (*Compt. rend.*, t. LXX, p. 811).

1871

23. — Electrolyse de l'acide phtalique (*Ann. phys. et chim.*, t. XXII, p. 361).

24. — Recherches chimiques et physiologiques sur les principes purgatifs du séné de la Palte (*Soc. chim.*, t. XVI, p. 12). (En commun avec M. Bouchut.)

1872

25. — Sur la nature complexe de la cathartine (*Journal de pharm.*, t. XV, p. 25).

26. — Falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine (*Soc. chim.*, t. XVII, p. 243).

27. — Analyse quantitative d'un mélange d'essence d'amandes amères et de nitrobenzine (*Soc. chim.*, t. XVIII, p. 113).

28. — Sur l'existence d'un alcaloïde dans le Boldo (*Journal de pharm.*, t. XVI, p. 191). (En commun avec M. Verne.)

1873

29. — L'eau dans les électrolyses n'est pas décomposée par l'électricité (*Ann. phys. et chim.*, t. XXVIII, p. 119).

30. — Action du brome sur l'acide bibromosuccinique : hydrure d'éthylène tétrabromé (*Ann. phys. et chim.*, t. XXIX, p. 375.)

31. — Préparation et propriétés de l'acide oxymaléique (*Journal de pharm.*, t. XVIII, p. 81).

32. — Transformation de l'acide succinique en acide maléique (*Journal de pharm.*, t. XVIII, p. 83).

1874

33. — Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau (*Ann. phys. et chim.*, t. I, p. 569.)

34. — Action du brome sur l'acide bibromosuccinique : acide tribromosuccinique (*Ann. phys. et chim.*, t. II, p. 227).

35. — Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé (*Ann. phys. et chim.*, t. III, p. 421).

36. — Note sur la purification de la cérébrine (*Journal de pharm.* et *Soc. chim.*, t. XXI, p. 482).

37. — Préparation et propriétés de l'acide dioxymaléique (*Soc. chim.*, t. XXII, p. 443).

1875

38. — Action du chlore sur le perbromure d'acétylène (*Soc. chim.*, t. XXIII, p. 4).

39. — Sur le perbromure d'acétylène bromé (*Compt. rend.*, t. LXXX, p. 325).

40. — Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène (*Compt. rend.*, t. LXXX, p. 666).

41. — Sur la préparation et le point d'ébullition de l'éthylène perchloré (*Compt. rend.*, t. LXXX, p. 971).

42 — Éthylène chlorobromé : isomérie de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré (*Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 48).

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2

1876-1878 – Douze mémoires originaux sur la chimie organique et la Pharmacie